

Our Ref.:  
KON-1871

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

- - - - -x  
In re Application of: :  
Y. Tsubaki, et al :  
Serial No.: :  
Filed: Concurrently herewith :  
For: INK-JET RECORDING SHEET AND PRODUCTION :  
METHOD OF THE SAME :  
- - - - -x


April 12, 2004

Commissioner of Patents  
P.O. BOX 1450  
Alexandria VA 222313-1450

S i r :

With respect to the above-captioned application,  
Applicant(s) claim the priority of the attached application(s) as  
Provided by 35 U.S.C. 119.

Respectfully submitted,

  
MUSERLIAN, LUCAS AND MERCANTI  
Attorneys for Applicants  
475 Park Avenue South  
New York, NY 10016  
(212) 661-8000

Enclosed: Certified Priority Document, Japanese Patent  
Application No.: JP2003-111468 filed April 16, 2003.

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                    2 0 0 3 年    4 月 1 6 日  
Date of Application:

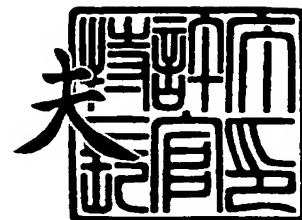
出 願 番 号                    特 願 2 0 0 3 - 1 1 1 4 6 8  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                    [ J P 2 0 0 3 - 1 1 1 4 6 8 ]

出      願      人                    コニカミノルタホールディングス株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 4 年    2 月 1 6 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2593157

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41J 2/01  
B41M 5/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカテクノロジーセンタ  
ー株式会社内

【氏名】 椿 義徳

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカテクノロジーセンタ  
ー株式会社内

【氏名】 牛久 正幸

【特許出願人】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代表者】 岩居 文雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012265

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 インクジェット記録用紙及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、多孔質層を 2 層以上有するインクジェット記録用紙において、前記多孔質層は、無機微粒子と電離放射線により架橋された親水性バインダーとを含有し、上部に位置する前記多孔質層の無機微粒子の平均二次粒径が、それよりも下部に位置する前記多孔質層の無機微粒子の平均二次粒径よりも小さいことを特徴とするインクジェット記録用紙。

【請求項 2】 前記上部に位置する多孔質層が含有する無機微粒子が、シリカまたはアルミナであることを特徴とする請求項 1 に記載のインクジェット記録用紙。

【請求項 3】 前記支持体が、非吸収性支持体であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のインクジェット記録用紙。

【請求項 4】 前記親水性バインダーが、重合度 500 以上、架橋基変性率 4 mol % 以下であって、かつ電離放射線により架橋した親水性ポリマーであることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録用紙。

【請求項 5】 前記 2 層以上の多孔質層が、重層塗布により形成されたことを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録用紙。

【請求項 6】 前記多孔質層は、単位面積当たり 15 ～ 40 ml / m<sup>2</sup> の空隙容量を有することを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録用紙。

【請求項 7】 支持体上に、無機微粒子と電離放射線により架橋される親水性バインダーとを含有する多孔質層を 2 層以上重層塗布し、前記多孔質層に電離放射線を照射した後、前記多孔質層を乾燥することを特徴とするインクジェット記録用紙の製造方法。

【請求項 8】 前記多孔質層の固形分濃度が 5 ～ 90 質量 % の範囲にある時に、前記電離放射線を前記多孔質層に照射することを特徴とする請求項 7 に記載のインクジェット記録用紙の製造方法。

【請求項 9】 前記 2 層以上の多孔質層の中で、上部に位置する多孔質層が含有する無機微粒子が、シリカまたはアルミナであることを特徴とする請求項 7 または 8 に記載のインクジェット記録用紙の製造方法。

【請求項 1 0】 前記支持体が、非吸収性支持体であることを特徴とする請求項 7 ～ 9 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録用紙の製造方法。

【請求項 1 1】 前記親水性バインダーが、重合度 5 0 0 以上、架橋基変性率 4 m o l % 以下であって、かつ電離放射線により架橋された親水性ポリマーであることを特徴とする請求項 7 ～ 1 0 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録用紙の製造方法。

【請求項 1 2】 前記多孔質層は、単位面積当たり  $15 \sim 40 \text{ ml/m}^2$  の空隙容量を有することを特徴とする請求項 7 ～ 1 1 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録用紙の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0 0 0 1】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、インクジェット記録用紙（以下、単に記録用紙ともいう）及びその製造方法に関し、詳しくは、ひび割れを防止し、光沢が高く、インク吸収性が良好で、かつ皮膜の折れ割れ耐性、寸法安定性が改良された複数の多孔質層を有するインクジェット記録用紙とその製造方法に関するものである。

##### 【0 0 0 2】

##### 【従来の技術】

近年、インクジェット記録方式においては、急速に画質向上が図られてきており、銀塩写真画質に迫りつつある。この様な銀塩写真画質を、インクジェット記録方式で達成するための手段として、使用する記録用紙においても急速に技術改良が試みられている。

##### 【0 0 0 3】

この記録用紙で用いられる支持体としては、一般には、紙等の吸水性支持体とポリエステルフィルムや樹脂被覆紙等の非吸水性支持体とが知られている。前者は、支持体自身がインクを吸収できるため、高インク吸収能を有している利点が

ある反面、支持体の吸水性に起因するプリント後にシワが発生（コックリングともいう）するという問題があり、高品位なプリントが得にくかったり、プリント時にコックリングに伴い、記録ヘッドとプリント表面との間で擦りが起き易いなどの課題を有している。これに対し、非吸水性の支持体を使用する場合には、上述の問題はなく、高品位なプリントが得られる利点がある。

#### 【 0 0 0 4 】

一方、支持体上に設ける多孔質層としては、例えば、高平滑性を有する支持体上に、多孔質層としてゼラチンやポリビニルアルコール（PVA）などの親水性バインダーを塗布して多孔質層を形成するインクジェットシートが考案されている。このタイプの記録用紙は、バインダーの膨潤性を利用して印字したインクを吸収する。しかしながら、この多孔質層は、バインダーが水溶性樹脂であるが故、プリント後のインク乾燥性に難があり、また形成された画像や皮膜が水分に対して弱く耐水性が乏しい。更に、昨今のインクジェットプリンターにおいては印画速度が早いため、バインダーの膨潤による吸収性がインクの吐出量や吐出速度に追いつかず、インク溢れや形成した画像がまだら状となり適応性がなくなっている等の問題があった。

#### 【 0 0 0 5 】

一方、特開昭 6 3 - 1 8 3 8 7 号公報には、変性ポリビニルアルコールと耐水化剤を用いた受容層を設けた記録用紙が開示されている。また、特開平 1 - 2 8 6 8 8 6 号公報には、電離放射線により架橋された親水性バインダーによる受容層を有する水性インク用記録シートが開示されている。硬化されたバインダーを受容層とすることにより、画像や皮膜の耐水性は解決されているが、本来、樹脂の膨潤能によりインクを吸収させているため、インク吸収性そのものの改良はなされていない。

#### 【 0 0 0 6 】

上記水系樹脂の膨潤性を利用してインクを吸収するタイプのインクジェット用記録シートに対し、特開平 1 0 - 1 1 9 4 2 3 号公報には、微小な空隙構造を有する多孔質層をインク吸収層として設けた記録用紙が提案されており、高インク吸収性と高速乾燥性であり、最も銀塩写真画質に近い画質が得られる方法の一つ

になりつつある。

#### 【0 0 0 7】

この多孔質層は、主に親水性バインダーと微粒子とで形成されており、微粒子としては無機または有機の微粒子が知られているが、一般的には、無機微粒子がより小粒径であり、高光沢の多孔質層を実現できるため好ましく用いられる。更に、上記無機微粒子に対し、相対的に少量の親水性バインダーを使用することにより、この無機微粒子間に空隙が形成されて高空隙率の多孔質層が得られる。

#### 【0 0 0 8】

一般に、この無機微粒子の粒径を大きくすると、粒子間に形成される細孔径が大きくなり、インクの吸収速度は速くなるが、一方で光沢を取り崩してしまうという課題がある。

#### 【0 0 0 9】

この課題に対し、下層に吸収能を担う大粒径の微粒子層を形成し、上層に光沢を発現する小粒径の粒子層を形成して機能分離することにより、光沢と吸収速度の課題を解決したインクジェット記録用紙が提案されている（例えば、特許文献 1 参照。）。しかしながら、本発明者らが検討を行った結果、上記のような機能分離層であっても、湿潤状態で同時に塗布、乾燥して多孔質層を形成した場合、上下層間の相互作用により吸収速度は、各単独の層よりも劣るということを新たに見出した。

#### 【0 0 1 0】

一方、鏡面金属ロール、あるいは高平滑合成樹脂フィルム上に、電離放射線により重合する分子中に二個以上のエチレン性二重結合を有する親水性化合物と、コロイド粒子よりなる光沢発現層を設けた多孔質層に圧着したインクジェット記録用紙が提案されている（例えば、特許文献 2 参照。）。しかしながら、大粒子含有層と小粒子含有層とを別途形成し、乾燥させた後、層同士を重ね合わせるという上記方法においても、下層の多孔質層がゲル化等の成分拡散阻害プロセスを経ないため、層同士を重ね合わせる際にバインダー等が層間拡散を起こし、空隙を埋めてしまうことにより空隙率が低下したり、あるいは鏡面金属ローラーや層同士を重ね合わせるための特殊な装置を必要とするため、工程適性上課題も多く

抱えている。

#### 【0 0 1 1】

上記のような含有する粒子の粒径が異なる層を合わせた場合に、インク吸収性が低下する理由については、未だ明確にはなっていないが、各層界面において微視的な混合、または、拡散成分の層間移動により空隙部を埋めてしまい、インク吸収を阻害してしまうと推測している。

#### 【0 0 1 2】

特に、低分子量成分をバインダーとして用いた場合や、ゲル化等の成分拡散阻害プロセスを経ない場合、上記のような問題が顕著に発生する。

#### 【0 0 1 3】

##### 【特許文献 1】

特開平 6 - 1 8 3 1 3 1 号公報 (特許請求の範囲)

#### 【0 0 1 4】

##### 【特許文献 2】

特開平 8 - 1 6 9 1 7 5 号公報 (特許請求の範囲)

#### 【0 0 1 5】

##### 【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、製造時に皮膜のひび割れが発生しにくく、インク吸収性、湿潤カール耐性、折れ割れ耐性に優れた多孔質層を有するインクジェット記録用紙とその製造方法を提供することにある。

#### 【0 0 1 6】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明の上記課題は、以下の構成により達成された。

#### 【0 0 1 7】

1. 支持体上に、多孔質層を 2 層以上有するインクジェット記録用紙において、前記多孔質層は、無機微粒子と電離放射線により架橋された親水性バインダーとを含有し、上部に位置する前記多孔質層の無機微粒子の平均二次粒径が、それよりも下部に位置する前記多孔質層の無機微粒子の平均二次粒径よりも小さいことを特徴とするインクジェット記録用紙。



## 【 0 0 1 8 】

2. 前記上部に位置する多孔質層が含有する無機微粒子が、シリカまたはアルミナであることを特徴とする前記 1 項に記載のインクジェット記録用紙。

## 【 0 0 1 9 】

3. 前記支持体が、非吸収性支持体であることを特徴とする前記 1 または 2 項に記載のインクジェット記録用紙。

## 【 0 0 2 0 】

4. 前記親水性バインダーが、重合度 5 0 0 以上、架橋基変性率 4 m o l % 以下であって、かつ電離放射線により架橋した親水性ポリマーであることを特徴とする前記 1 ～ 3 項のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録用紙。

## 【 0 0 2 1 】

5. 前記 2 層以上の多孔質層が、重層塗布により形成されたことを特徴とする前記 1 ～ 4 項のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録用紙。

## 【 0 0 2 2 】

6. 前記多孔質層は、単位面積当たり  $15 \sim 40 \text{ ml} / \text{m}^2$  の空隙容量を有することを特徴とする前記 1 ～ 5 項のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録用紙。

## 【 0 0 2 3 】

7. 支持体上に、無機微粒子と電離放射線により架橋される親水性バインダーとを含有する多孔質層を 2 層以上重層塗布し、前記多孔質層に電離放射線を照射した後、前記多孔質層を乾燥することを特徴とするインクジェット記録用紙の製造方法。

## 【 0 0 2 4 】

8. 前記多孔質層の固形分濃度が 5 ～ 9 0 質量% の範囲にある時に、前記電離放射線を前記多孔質層に照射することを特徴とする前記 7 項に記載のインクジェット記録用紙の製造方法。

## 【 0 0 2 5 】

9. 前記 2 層以上の多孔質層の中で、上部に位置する多孔質層が含有する無機微粒子が、シリカまたはアルミナであることを特徴とする前記 7 または 8 項に記

載のインクジェット記録用紙の製造方法。

【0026】

10. 前記支持体が、非吸収性支持体であることを特徴とする前記7～9項のいずれか1項に記載のインクジェット記録用紙の製造方法。

【0027】

11. 前記親水性バインダーが、重合度500以上、架橋基変性率4mol%以下であって、かつ電離放射線により架橋された親水性ポリマーであることを特徴とする前記7～10項のいずれか1項に記載のインクジェット記録用紙の製造方法。

【0028】

12. 前記多孔質層は、単位面積当たり15～40ml/m<sup>2</sup>の空隙容量を有することを特徴とする前記7～11項のいずれか1項に記載のインクジェット記録用紙の製造方法。

【0029】

本発明者らは、上記の種々の課題に対して鋭意検討を行った結果、支持体上に、多孔質層を2層以上有するインクジェット記録用紙において、多孔質層が、無機微粒子と電離放射線により架橋された親水性バインダーとを含有し、上部に位置する前記多孔質層の無機微粒子の平均二次粒径が、それよりも下部に位置する前記多孔質層の無機微粒子の平均二次粒径よりも小さいインクジェット記録用紙により、厚膜で、かつ高速塗布した場合でも、製造時に皮膜のひび割れが発生しにくく、高インク吸収性、高湿潤カール耐性、高折れ割れ耐性の多孔質層を有するインクジェット記録用紙を実現できることを見出し、本発明に至った次第である。

【0030】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のインクジェット記録用紙は、支持体上に、電離放射線により架橋された親水性バインダーと無機微粒子を含有する多孔質層を形成する水溶性塗布液を複数層塗布して、空隙を有する多孔質層を形成したものである。

【0031】

はじめに、本発明に係る無機微粒子について説明する。

本発明の記録用紙においては、上部に位置する多孔質層の無機微粒子の平均二次粒径が、それよりも下部に位置する該多孔質層の無機微粒子の平均二次粒径よりも小さい構成からなることが特徴である。

#### 【 0 0 3 2 】

本発明で用いることのできる無機微粒子としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、クレー、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、ハイドロタルサイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、シリカ（例えば、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ）、アルミナ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、リトポン、ゼオライト、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料等を挙げることができる。

#### 【 0 0 3 3 】

本発明に係る無機微粒子としては、低コストであることや高い反射濃度が得られる観点から低屈折率の微粒子であることが好ましく、更には、シリカまたはアルミナであることが好ましい。

#### 【 0 0 3 4 】

本発明に用いられるシリカとは、珪酸ソーダを原料として沈降法またはゲル法により合成された湿式シリカまたは気相法シリカである。例えば、湿式シリカでは沈降法による（株）トクヤマ製のファインシールが、ゲル法によるシリカとしては日本シリカ工業（株）製の N I P G E L が市販されている。沈降法シリカは、概ね 1 0 ～ 6 0 n m、ゲル法シリカは概ね 3 ～ 1 0 n m の一次粒子が二次凝集体を形成したシリカ粒子として特徴づけられる。

#### 【 0 0 3 5 】

湿式シリカの一次粒子径に関する下限は、特に制約はないが、シリカ粒子の製造安定性の観点から 3 n m 以上であり、皮膜の透明性の観点から 5 0 n m 以下であることが好ましい。一般的にはゲル法により合成される湿式シリカの方が、沈降法に対して一次粒径が小さい傾向にあり好ましい。

## 【0036】

気相法シリカとは、四塩化ケイ素と水素を原料にし燃焼法により合成されるものであり、例えば、日本アエロジル（株）製のアエロジルシリーズが市販されている。

## 【0037】

高空隙率の多孔質層を得る為には、BET法により測定される比表面積が $400\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であることが好ましく、または分散前の孤立シラノール基比率が $0.5 \sim 2.0$ であることが好ましく、 $0.5 \sim 1.5$ であることがより好ましく、 $0.5 \sim 1.1$ であることが特に好ましい。比表面積の下限は、銀塩写真に近似の光沢が得られる観点から $400\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。なお、本発明でいうBET法とは、気相吸着等温線から $1\text{ g}$ 当たりの表面積を求める方法により比表面積を測定する方法である。また、この範囲の比表面積を有する気相法シリカにおいて、一次粒径分布における変動係数は、 $0.4$ 以下であることが空隙率を大きくできる点から好ましい。なお、湿式シリカにおいては、一次粒子自身が細孔径を持つためこの限りではない。

## 【0038】

本発明における孤立シラノール基比率は、FT-IRを用いて求めることができ、シリカを $120^\circ\text{C}$ で $24$ 時間乾燥し、この乾燥させたシリカのFT-IR測定を行う。

## 【0039】

具体的には、シリカ粉体を $120^\circ\text{C}$ で、 $24\text{ hr}$ 乾燥し、KRS-5の窓板に該乾燥させたシリカを少量付着させて測定を行う。KBrによりシリカの希釈をおこなうと、KBrの水分と孤立シラノール基が反応してしまうため希釈なしに測定を行う。測定装置は、赤外吸光分光計（日本分光社製FT-IR-4100）で透過法により、 $1000 \sim 4000\text{ cm}^{-1}$ の測定を行う。そして、孤立シラノール基に由来する $3746\text{ cm}^{-1}$ のピークを谷渡りでベースライン処理したときの吸光度と、 $3750\text{ cm}^{-1}$ 付近の谷、 $2120\text{ cm}^{-1}$ 付近の谷、および $1500\text{ cm}^{-1}$ 付近の谷の吸光度の点を結んだ線をベースラインとし、その時のシロキサンの伸縮振動に由来する $1870\text{ cm}^{-1}$ の吸光度を測定する。そして、本発

明に係る孤立シラノール基比率は、 $\text{Si}-\text{OH}$ に起因する  $3750\text{ cm}^{-1}$ の吸光度と、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ に起因する  $1870\text{ cm}^{-1}$ の吸光度の比を意味し、

孤立シラノール基比率 =  $3750\text{ cm}^{-1}$ の吸光度 /  $1870\text{ cm}^{-1}$ の吸光度  
で表される。

#### 【0040】

なお、本発明に係る孤立シラノール基比率は、上述の気相法シリカの含水率を変化させることで調整することができる。

#### 【0041】

含水率を調整する方法として、例えば、シリカに水蒸気を吹き付ける方法、シリカを搬送しながら連続的に水蒸気を吹き付ける方法、シリカを密閉バッチに投入しエアレーションしながら、水蒸気を吹き付ける方法がある。また、気相法シリカを湿度 20～60%の環境下で、3日以上保存して気相法シリカの含水率を調整することも好ましい。

#### 【0042】

気相法シリカにおいては、二次凝集体は湿式シリカに対して比較的弱い相互作用により形成されているため、湿式シリカに対して低いエネルギーで分散できるという特徴がある。

#### 【0043】

気相法シリカの一次粒径分布における変動係数は、空隙層の断面や表面を電子顕微鏡で観察し、1000個の任意の一次粒子の粒径を求めてその粒径分布の標準偏差を数平均粒径値で割った値として求められる。また、シリカの一次粒子および二次凝集体である二次粒子の平均粒径も、同様に空隙層の断面や表面を電子顕微鏡で観察し、100個の任意の粒子の粒径から求められる。ここでいう個々の粒径は、その投影面積に等しい円を仮定した時の直径で表したものである。

#### 【0044】

また、二次平均粒径は、電離放射線の透過という観点から 300 nm以下であることが好ましい。

#### 【0045】

また、上述の気相法シリカを、湿度 20～60%で3日以上保存して気相法シ

リカの含水率を調整することも好ましい。

【0046】

一方、本発明の記録用紙に好ましく用いることのできるアルミナとは、酸化アルミニウム及びその水和物のことであり、結晶質でも非晶質でもよく、不定形、球状、板状、針状の形態を有している物が使用される。特に、アスペクト比が2以上で、一次粒径の平均粒径が5～30nmの平板状アルミナ水和物、気相法アルミナが好ましい。

【0047】

上記無機微粒子の水溶性塗布液における含有量は、5～40質量%であり、特に7～30質量%が好ましい。

【0048】

本発明の記録用紙においては、上部に位置する多孔質層の無機微粒子の平均二次粒径 $r_1$ が、それよりも下部に位置する該多孔質層の無機微粒子の平均二次粒径 $r_2$ よりも小さい構成からなることが特徴であるが、好ましくは $r_1/r_2$ が0.98以下であり、更に好ましくは、0.80以下である。

【0049】

本発明に係る多孔質層に用いられる水溶性の電離放射線により架橋される親水性バインダーとは、紫外線、電子線等の電離放射線の照射により、反応を起こして架橋する水溶性の樹脂であり、架橋反応後、架橋反応前よりも水溶性が低下する樹脂である。ただし、該樹脂は、架橋後もインクに対し十分な親和性を維持することが好ましい。

【0050】

このような樹脂としては、ポリビニルアルコールなどに対し光二量化型、光分解型、光解重合型、光変性型、光重合型等の変性基を作用させ、変性基を介して光により架橋を起こす架橋基変性ポリマー、または電子線により直接架橋するポリマーが使用可能であり、中でも光二量化型、光重合型の化合物が好ましい。

【0051】

光二量化型の電離放射線架橋型樹脂としては、ジアゾ型、もしくはシンナモイル基、スチルバズニウム基、スチルキノリウム基を導入した化合物が好ましい。

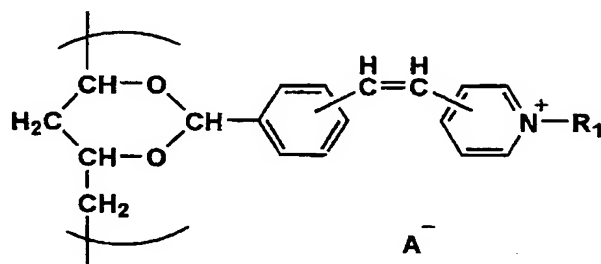
## 【0052】

具体的には、特開昭60-129742号公報に記載のポリビニルアルコール構造体中に、スチルバゾニウム基を導入した化合物で、下記一般式(1)で表される感光性樹脂を挙げることができる。

## 【0053】

## 【化1】

## 一般式(1)



## 【0054】

上記一般式(1)において、R<sub>1</sub>は炭素数1～4のアルキル基を表し、A<sup>-</sup>はアニオン性基を表す。

## 【0055】

また、光重合型の電離放射線架橋型樹脂としては、特開2000-181062号公報に記載の下記一般式(2)で表される樹脂を挙げることができる。

## 【0056】





。

#### 【0062】

なお、本発明においては、本発明の目的効果を損なわない範囲で、従来公知の親水性樹脂を併用しても良い。

#### 【0063】

本発明に係る多孔質層において、親水性バインダーに対する無機微粒子の比率は、質量比で2～50倍であることが好ましい。質量比が2倍以上であれば、多孔質層の空隙率は良好であり、十分な空隙容量が得やすく、過剰の親水性バインダーがインクジェット記録時に膨潤して空隙を塞ぐことを避けられる。一方、この比率が50倍以下であれば、多孔質層を厚膜で塗布した際に、ひび割れが生じにくく好ましい。特に好ましい親水性バインダーに対するシリカ微粒子の比率は、2.5～20倍である。また、乾燥塗膜の折れ割れ耐性という観点からは、5～15倍が好ましい。

#### 【0064】

本発明に係る多孔質層の空隙は、塗膜の単位面積あたり15～40 ml/m<sup>2</sup>の容量を持つことが好ましい。ここでいう容量とは、単位体積の塗膜を水につけたときに発生した気泡の体積、塗膜が吸収しうる水の体積、または、最終的に得られる記録用紙を、J. TAPPI 51に規定される紙および板紙の液体吸収性試験方法（ブリストー法）で測定したときの、接触時間が2秒における液体転移量などで定義される。

#### 【0065】

本発明のインクジェット記録用紙に用いられる支持体としては、吸水性支持体（例えば、紙など）や非吸水性支持体を用いることができるが、より高品位なプリントが得られる観点から、非吸水性支持体であることが好ましい。

#### 【0066】

好ましく用いられる非吸水性支持体としては、例えば、ポリエステル系フィルム、ジアセテート系フィルム、トリアセート系フィルム、ポリオレフィン系フィルム、アクリル系フィルム、ポリカーボネート系フィルム、ポリ塩化ビニル系フィルム、ポリイミド系フィルム、セロハン、セルロイド等の材料からなる透明

または不透明のフィルム、あるいは基紙の両面をポリオレフィン樹脂等で被覆した樹脂被覆紙、いわゆる R C ペーパー等が挙げられる。

#### 【 0 0 6 7 】

上記支持体上に、前記の水溶性塗布液を塗布する際には、支持体表面と塗布層との間の接着強度を高める等の目的で、支持体表面にコロナ放電処理や下引処理等を行うことが好ましい。更に、本発明のインクジェット記録用紙では着色された支持体であってもよい。

#### 【 0 0 6 8 】

本発明で好ましく用いられ支持体は、透明ポリエステルフィルム、不透明ポリエステルフィルム、不透明ポリオレフィン樹脂フィルムおよび紙の両面をポリオレフィン樹脂でラミネートした紙支持体である。

#### 【 0 0 6 9 】

以下、最も好ましいポリオレフィン樹脂の代表であるポリエチレンでラミネートした非吸水性の紙支持体について説明する。

#### 【 0 0 7 0 】

紙支持体に用いられる原紙は、木材パルプを主原料とし、必要に応じて木材パルプにポリプロピレンなどの合成パルプあるいはナイロンやポリエステルなどの合成繊維を加えて抄紙される。木材パルプとしては、例えば、LBKP、LBSP、NBKP、NBSP、LDP、NDP、LUKP、NUKPのいずれも用いることができるが、短繊維分の多いLBKP、NBSP、LBSP、NDP、LDPをより多く用いることが好ましい。但し、LBSPまたはLDPの比率は10質量%以上、70質量%以下であることが好ましい。

#### 【 0 0 7 1 】

上記パルプは、不純物の少ない化学パルプ（硫酸塩パルプや亜硫酸塩パルプ）が好ましく用いられ、又、漂白処理を行って白色度を向上させたパルプも有用である。

#### 【 0 0 7 2 】

原紙中には、高級脂肪酸、アルキルケテンダイマー等のサイズ剤、炭酸カルシウム、タルク、酸化チタンなどの白色顔料、スターチ、ポリアクリルアミド、ポ

リビニルアルコール等の紙力増強剤、蛍光増白剤、ポリエチレングリコール類等の水分保持剤、分散剤、4級アンモニウム等の柔軟化剤などを適宜添加することができる。

#### 【0073】

抄紙に使用するパルプの濾水度は、CSFの規定で200～500mlであることが好ましく、また、叩解後の繊維長がJIS-P-8207に規定される24メッシュ残分質量%と、42メッシュ残分の質量%との和が30～70質量%が好ましい。なお、4メッシュ残分の質量%は、20質量%以下であることが好ましい。

#### 【0074】

原紙の坪量は30～250gが好ましく、特に50～200gが好ましい。原紙の厚さは40～250 $\mu$ mが好ましい。原紙は、抄紙段階または抄紙後にカレンダー処理を施して、高平滑性を与えることもできる。原紙密度は0.7～1.2g/cm<sup>3</sup>(JIS-P-8118に規定の方法に準ずる)が一般的である。更に、原紙剛度はJIS-P-8143に規定される条件で20～200gが好ましい。原紙表面には表面サイズ剤を塗布しても良く、表面サイズ剤としては、前述の原紙中に添加できるサイズ剤と同様のものを使用することができる。原紙のpHは、JIS-P-8113で規定された熱水抽出法により測定した場合、5～9であることが好ましい。

#### 【0075】

原紙表面および裏面を被覆するポリエチレンは、主として低密度のポリエチレン(LDPE)または高密度のポリエチレン(HDPE)であるが、他のLLDPEやポリプロピレン等も一部使用することができる。

#### 【0076】

また、多孔質層を塗布する面側のポリエチレン層は、写真用印画紙で広く行われているようにルチルまたはアナターゼ型の酸化チタンをポリエチレン中に添加し、不透明度および白色度を改良したものが好ましい。酸化チタン含有量は、ポリエチレンに対して1～20質量%、好ましくは2～15質量%である。

#### 【0077】

ポリエチレン被覆紙は光沢紙として用いることも、また、ポリエチレンを原紙表面上に溶融押し出してコーティングする際に、いわゆる型付け処理を行って通常の写真印画紙で得られるようなマット面や絹目等の微細面を形成したのもも本発明で使用する事ができる。

#### 【 0 0 7 8 】

原紙の表裏のポリエチレンの使用量は、水系塗布組成物の膜厚やバック層を設けた後での低湿、あるいは高湿下でのカールを最適化するように選択されるが、本発明においては、水系塗布組成物を塗布する面側のポリエチレン層としては  $20 \sim 40 \mu\text{m}$ 、バック層塗設面側が  $10 \sim 30 \mu\text{m}$  の範囲であることが好ましい。

#### 【 0 0 7 9 】

更に、上記ポリエチレン被覆紙支持体は、以下の特性を有していることが好ましい。

#### 【 0 0 8 0 】

- 1) 引っ張り強さ：J I S - P - 8 1 1 3 で規定される強度で、縦方向が  $20 \sim 300 \text{N}$ 、横方向が  $10 \sim 200 \text{N}$  であることが好ましい
- 2) 引き裂き強度：J I S - P - 8 1 1 6 による規定方法で、縦方向が  $0.1 \sim 2 \text{N}$ 、横方向が  $0.2 \sim 2 \text{N}$  が好ましい
- 3) 圧縮弾性率： $\geq 1030 \text{N/cm}^2$
- 4) 表面ベック平滑度：J I S - P - 8 1 1 9 に規定される条件で、500秒以上が光沢面としては好ましいが、いわゆる型付け品ではこれ以下であっても良い
- 5) 裏面ベック平滑度：J I S - P - 8 1 1 9 に規定される条件で、100～800秒が好ましい
- 6) 不透明度：直線光入射／拡散光透過条件の測定条件で、可視域の光線での透過率が20%以下、特に15%以下が好ましい
- 7) 白さ：J I S - P - 8 1 2 3 に規定されるハンター白色度で、90%以上が好ましい。また、J I S - Z - 8 7 2 2 (非蛍光)、J I S - Z - 8 7 1 7 (蛍光剤含有) により測定し、J I S - Z - 8 7 3 0 に規定された色の表示方法で

表示したときの、 $L^* = 90 \sim 98$ 、 $a^* = -5 \sim +5$ 、 $b^* = -10 \sim +5$ が好ましい。

#### 【0081】

上記支持体の多孔質層面側には、多孔質層との接着性を改良する目的で、下引き層を設けることができる。下引き層のバインダーとしては、ゼラチンやポリビニルアルコール等の親水性ポリマーや $T_g$ が $-30 \sim 60^\circ\text{C}$ のラテックスポリマーなどが好ましい。これらバインダーは、記録用紙 $1\text{m}^2$ 当たり $0.001 \sim 2\text{g}$ の範囲で用いられる。下引き層中には、帯電防止の目的で、従来公知のカチオン性ポリマーなどの帯電防止剤を少量含有させることができる。

#### 【0082】

上記支持体の多孔質層面側とは反対側の面には、滑り性や帯電特性を改善する目的でバック層を設けることもできる。バック層のバインダーとしては、ゼラチンやポリビニルアルコール等の親水性ポリマーや $T_g$ が $-30 \sim 60^\circ\text{C}$ のラテックスポリマーなどが好ましく、またカチオン性ポリマーなどの帯電防止剤や各種の界面活性剤、更には平均粒径が $0.5 \sim 20\mu\text{m}$ 程度のマット剤を添加することもできる。バック層の厚みは、概ね $0.1 \sim 1\mu\text{m}$ であるが、バック層がカール防止のために設けられる場合には、概ね $1 \sim 20\mu\text{m}$ の範囲である。また、バック層は2層以上から構成されていても良い。

#### 【0083】

上記本発明に係る多孔質層を形成するための水溶性塗布液中には、各種の添加剤を添加することができる。そのような添加剤としては、例えば、カチオン性媒染剤、架橋剤、界面活性剤（例えば、カチオン、ノニオン、アニオン、両性界面活性剤）、白地色調調整剤、蛍光増白剤、防黴剤、粘度調整剤、低沸点有機溶媒、高沸点有機溶媒、ラテックスエマルジョン、退色防止剤、紫外線吸収剤、多価金属化合物（水溶性もしくは非水溶性）、マット剤、シリコンオイル等が挙げられるが、中でもカチオン媒染剤は、印字後の耐水性や耐湿性を改良する観点から使用することが好ましい。

#### 【0084】

カチオン媒染剤としては、第1級～第3級アミノ基および第4級アンモニウム

塩基を有するポリマー媒染剤が用いられるが、長期保存での変色や耐光性の劣化が少ないこと、染料の媒染能が充分高いことなどから、第4級アンモニウム塩基を有するポリマー媒染剤が好ましい。

#### 【0085】

好ましいポリマー媒染剤は、上記第4級アンモニウム塩基を有するモノマーの単独重合体やその他のモノマーとの共重合体または縮重合体として得られる。

#### 【0086】

本発明で用いることのできる多価金属化合物としては、例えば、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Zr^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ などの硫酸塩、塩化物、硝酸塩、酢酸塩等で用いられる。なお、塩基性ポリ水酸化アルミニウムや酢酸ジルコニルなどの無機ポリマー化合物も、好ましい水溶性多価金属化合物の例に含まれる。これらの水溶性の化合物は、一般に、耐光性を向上したり、滲み耐性や耐水性を向上させる機能を有するものが多い。これらの水溶性多価金属イオンは、記録用紙1m<sup>2</sup>当たり、概ね0.05～20ミリモル、好ましくは0.1～10ミリモルの範囲で用いられる。

#### 【0087】

本発明のインクジェット記録用紙の製造において、支持体上に多孔質層塗布液を塗設する際に用いる塗布方法としては、公知の方法から適宜選択して行うことができ、例えば、グラビアコーティング法、ロールコーティング法、ロッドバーコーティング法、エアナイフコーティング法、スプレーコーティング法、押し出し塗布方法、カーテン塗布方法あるいは米国特許第2,681,294号明細書に記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート法が好ましく用いられる。

#### 【0088】

本発明の記録用紙に係る多孔質層は、2層以上で構成されており、全ての構成層を同時に塗布する方法であることが、生産性向上の観点から好ましい。

#### 【0089】

本発明のインクジェット記録用紙の製造方法においては、多孔質層中に電離放射線により架橋された親水性バインダーを含有し、多孔質層を塗布した後、電離

放射線を照射して親水性バインダーを架橋し、その後乾燥して製造することが特徴である。

#### 【0090】

本発明でいう電離放射線とは、例えば、電子線、紫外線、 $\alpha$ 線、 $\beta$ 線、 $\gamma$ 線、エックス線等が挙げられるが、人体への危険性や取り扱いが容易で、かつ工業的にもその利用が普及している紫外線が好ましい。

#### 【0091】

例えば、光源として数kPa～数MPaまでの動作圧力を有する低圧、中圧、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ等が用いられるが、光源の波長分布という観点から、高圧水銀灯またはメタルハライドランプが好ましく、メタルハライドランプが特に好ましい。また、300nm以下の波長光をカットするフィルターを設けることが好ましい。ランプの出力としては400W～30kW、照度としては10mW/cm<sup>2</sup>～10kW/cm<sup>2</sup>が好ましく、本発明では照射エネルギーとしては0.1mJ/cm<sup>2</sup>～100mJ/cm<sup>2</sup>であることが好ましく、1mJ/cm<sup>2</sup>～50mJ/cm<sup>2</sup>であることがより好ましい。

#### 【0092】

光源の波長を300nm以上とし、照射エネルギーを100mJ/cm<sup>2</sup>以下とすることにより、電離放射線架橋性樹脂の母核、または共存させる各種添加剤が電離放射線により分解を起こすことを防止でき、分解物に由来する臭気などの問題を抑制することができる。また、照射エネルギーを0.1mJ/cm<sup>2</sup>以上とすることにより、良好な架橋効率とすることができ、より本発明の効果を発揮させることができる。

#### 【0093】

本発明のインクジェット記録用紙においては、光重合開始剤や光増感剤を添加することが好ましい。これらの化合物は、塗布液中において、溶媒に溶解または分散した状態、あるいは電離放射線により架橋する親水性バインダーに対して化学的に結合されていてもよい。

#### 【0094】

本発明で用いることのできる光重合開始剤、光増感剤について特に制限はなく

、従来公知の化合物を用いることができる。

【0095】

光重合開始、光増感剤としては、例えば、ベンゾフェノン類（例えば、ベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、ビス-N, N-ジメチルアミノベンゾフェノン、ビス-N, N-ジエチルアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン等）、チオキサントン類（例えば、チオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、クロロチオキサントン、イソプロポキシクロロチオキサントン等）、アントラキノン類（例えば、エチルアントラキノン、ベンズアントラキノン、アミノアントラキノン、クロロアントラキノン等）、アセトフェノン類、ベンゾインエーテル類（例えば、ベンゾインメチルエーテル等）、2, 4, 6-トリハロメチルトリアジン類、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール2量体、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジ(m-メトキシフェニル)イミダゾール2量体、2-(o-フルオロフェニル)-4, 5-フェニルイミダゾール2量体、2-(o-メトキシフェニル)-4, 5-フェニルイミダゾール2量体、2-(p-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール2量体、2, -ジ(p-メトキシフェニル)-5-フェニルイミダゾール2量体、2-(2, 4-ジメトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール2量体の2, 4, 5-トリアリールイミダゾール2量体、ベンジルジメチルケタール、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-1-プロパノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、フェナントレンキノン、9, 10-フェナンスレンキノン、ベンゾイン類（例えば、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン等）、アクリジン誘導体（例えば、9-フェニルアクリジン、1, 7-ビス(9, 9'-アクリジニル)ヘプタン等）、ビスアシルフォスフィンオキサイド等を挙げることができ、上記各化合物は単独で使用しても混合して使用してもよい。



## 【0096】

上記光重合開始剤に加え、重合促進剤等を添加することもできる。重合促進剤としては、例えば、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等を挙げることができる。

## 【0097】

## 【実施例】

以下、本発明の効果を実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。なお、実施例中に記載の「%」は、特に断りのない限り質量%を表す。

## 【0098】

## 《無機微粒子分散液 S-1～S-3 の調製》

高速攪拌分散機を用いて、1%エタノール水溶液中に、下記に記載の無機微粒子 1～3 を、それぞれ徐々に加えながら攪拌、分散し、pH を 4.0 に調整した後、純水を加えて 100 g に仕上げて、シリカ固形分 25% の各無機微粒子分散液を調製した。次いで、サンドミルにより適宜分散時間を調整して分散した後、アドバンテックス東洋社製の TCP-10 タイプのフィルターを用いてろ過を行って、下記の平均二次粒径からなる無機微粒子分散液 S-1～S-3 を得た。

## 【0099】

また、下記に示すシリカ平均二次粒径及び平均一次粒径は、各無機微粒子分散液を 50 倍に希釈し、動的光散乱法式粒子径測定装置ゼータサイザー 1000 HS (マルバーン社製) を用いて測定した値である。

## 【0100】

無機微粒子分散液 S-1 : 平均二次粒径 = 80 nm、無機微粒子 1 = 気相法シリカ (平均一次粒径 30 nm)

無機微粒子分散液 S-2 : 平均二次粒径 = 40 nm、無機微粒子 2 = 気相法シリカ (平均一次粒径 7 nm)

無機微粒子分散液 S-3 : 平均二次粒径 = 45 nm、無機微粒子 3 = 気相法アルミナ (平均一次粒径 13 nm)

## 《記録用紙の作製》

## 〔多孔質層塗布液の調製〕

## (多孔質層塗布液 T-1 の調製)

上記調製した無機微粒子分散液 S-1 (シリカの平均二次粒径：80 nm) に、10%の濃度に調整した紫外線重合型ポリビニルアルコール誘導体 1 (一般式 (2) で表される化合物、主鎖 PVA 重合度 3000、ケン化度 88%、架橋基変性率 1mol%) の 25 g と、光重合開始剤 1 (日本化薬製 カヤキュア QTX) の 0.05 g とを攪拌しながら徐々に添加し、純水で 200 g に仕上げて、多孔質層塗布液 T-1 を調製した。

## 【0101】

## (多孔質層塗布液 T-2、T-3 の調製)

上記多孔質層塗布液 T-1 の調製において、無機微粒子分散液 S-1 に代えて、上記調製した無機微粒子分散液 S-2 (シリカ平均二次粒径：40 nm)、無機微粒子分散液 S-3 (シリカ平均二次粒径：45 nm) を用いた以外は同様にして、多孔質層塗布液 T-2、T-3 を調製した。

## 【0102】

## 〔記録用紙 A-1 の作製〕

厚さ 170 g/m<sup>2</sup> の原紙の両面をポリエチレンで被覆したポリエチレンコート紙 (多孔質層側のポリエチレン中には 8% のアナターゼ型酸化チタン含有、多孔質層面側には 0.05 g/m<sup>2</sup> のゼラチン下引き層、多孔質層とは反対側の面には Tg が約 80℃ のラテックス性ポリマーを含むバック層を 0.2 g/m<sup>2</sup> として有する) に、スライドホッパー型コーターを用いて、支持体に近い側に、下層として上記調製した多孔質層塗布液 T-1 を湿潤膜厚で 60 μm で、また下層の上に上層として上記調製した多孔質層塗布液 T-1 を湿潤膜厚で 20 μm となるように同時重層塗布を行い、その後、365 nm に主波長を持つメタルハライドランプで、エネルギー量 50 mJ/cm<sup>2</sup> の紫外線を照射し、その後、80℃ の熱風型オーブンで乾燥させて記録用紙 A-1 を作製した。

## 【0103】

## 〔記録用紙 A-2 ～ A-5 の作製〕

上記記録用紙 A-1 の作製において、下層及び上層の各塗布液を、表 1 に記載の構成に変更した以外は同様にして、記録用紙 A-2 ~ A-5 を作製した。

# 【0104】

なお、表 1 に記載の  $r_1/r_2$  は、上層中の無機微粒子の平均二次粒径  $r_1$  と下層中の無機微粒子の平均二次粒径  $r_2$  の比を表す。

# 【0105】

【表 1】

記録用紙 番号	下層		上層		上層／下層 二次粒径比 $r_1/r_2$	備考
	多孔質層 塗布液番号	湿潤膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	多孔質層 塗布液番号	湿潤膜厚 ( $\mu\text{m}$ )		
A-1	T-1	60	T-1	20	1.00	比較例
A-2	T-1	60	T-2	20	0.50	本発明
A-3	T-1	60	T-3	20	0.56	本発明
A-4	T-2	60	T-2	20	1.00	比較例
A-5	T-3	60	T-3	20	1.00	比較例

# 【0106】

〔記録用紙 B-1 ~ B-5 の作製〕

上記記録用紙 A-1 ~ A-5 の作製において、各多孔質層塗布液の調製に用いた紫外線重合型ポリビニルアルコール誘導体 1 に代えて、紫外線重合型ポリビニルアルコール誘導体 2（一般式（2）で表される化合物、主鎖 PVA 重合度 4000、ケン化度 88%、架橋基変性率 5.0 mol%）を用いた以外は同様にして、記録用紙 B-1 ~ B-5 を作製した。

# 【0107】

〔記録用紙 C-1 ~ C-5 の作製〕

上記記録用紙 A-1 ~ A-5 の作製において、各多孔質層塗布液の調製に用いた紫外線重合型ポリビニルアルコール誘導体 1 に代えて、ポリビニルアルコール（重合度 3000、ケン化度 88%）を用い、更に硬化剤としてほう酸を 0.03 g 添加し、紫外線照射を行わなかった以外は同様にして、記録用紙 C-1 ~ C-5 を作製した。

## 【0 1 0 8】

以上により作製した各記録用紙は、作製後 4 0 ℃の環境下で 3 日間保管して、安定化させた。

## 【0 1 0 9】

## 《記録用紙の各特性の評価》

以上により作製した各記録用紙について、以下に記載の方法に則り、各評価を行った。

## 【0 1 1 0】

## 〔ひび割れ耐性の評価〕

上記作製した各記録用紙の画像形成面をルーベ観察し、1 0 c m<sup>2</sup>中に発生している膜面のひび割れ個数をカウントし、これをひび割れ耐性の尺度とした。

## 【0 1 1 1】

## 〔6 0 度光沢度の測定〕

各画像形成面について、J I S - Z - 8 7 4 1 に従って 6 0 度鏡面光沢度を測定した。測定には、日本電飾工業社製の変角光沢度計（V G S - 1 0 0 1 D P）を用いた。

## 【0 1 1 2】

なお、表 2 に評価結果として \* 印で表示した記録用紙は、測定面におけるひび割れの発生が激しく、6 0 度鏡面光沢度を測定することができなかった。

## 【0 1 1 3】

## 〔インク吸収性の評価〕

セイコーエプソン社製のインクジェットプリンター P M 9 0 0 C を用い、反射濃度が約 1 . 0 のニュートラルグレー画像を全面ベタ印字して、下記に示す基準に則り、インク吸収性の評価を行った。

## 【0 1 1 4】

◎：ベタ画像面に、ムラ発生が全く認められない

○：ベタ画像面に、僅かにムラが認められるが実技上は問題ない品質である

△：ベタ画像面を注視すると、識別できるムラの発生は認められるが、実際のプリントでは問題にならない品質である

×：ベタ画像面に、明らかなグレーの色ムラが認められ、実技上許容されない品質である

××：ベタ画像面に、激しい色むらが認められ全く許容されない品質である  
上記の評価ランクにおいて、△以上のランクであれば、実用上許容される品質であると判断した。

#### 【0 1 1 5】

##### 〔折れ割れ耐性の評価〕

上記の各記録用紙を 5 mm×1 0 c m の短冊状のサイズに断裁し、これを 2 3 ℃、5 5 % R H の環境下で、コア内径が 3 c m の紙管に多孔質層が外側になるように巻きつけ、1 時間後に取り外し、画像形成面側をルーペで観察し、折れ割れに起因するヒビの発生数を計測し、下記の基準に則り折れ割れ耐性の評価を行った。

#### 【0 1 1 6】

◎：折れ割れの発生が、全く認められない

○：折れ割れの発生数が、1 ～ 5 本である

△：折れ割れの発生数が、6 ～ 1 9 本である

×：折れ割れの発生数が、2 0 ～ 9 9 本である

××：折れ割れの発生数が、1 0 0 本以上である

上記の評価ランクにおいて、△以上のランクであれば、実用上許容される品質であると判断した。

#### 【0 1 1 7】

##### 〔寸法安定性の評価〕

各記録用紙を A 4 サイズに断裁し、2 3 ℃、相対湿度 2 0 % の環境下で、水平な台の上に、画像記録面が上になるように一日放置した後、四隅のカール（基準面からの持ち上がり）の高さ（mm）を測定し、その四隅の平均値（mm）を求め、下記の基準に則り寸法安定性の評価を行った。

#### 【0 1 1 8】

◎：平均高さが、3 mm 未満である

○：平均高さが、3 mm 以上、1 0 mm 未満である

△：平均高さが、10mm以上、30mm未満である

×：平均高さが、30mm以上である

××：記録用紙が筒状になり測定不能である

以上により得られた結果を、表2に示す。

【0119】

【表2】

記録用紙 番号	各評価結果					備考
	ひび割れ耐性	60度光沢度	インク吸収性	折れ割れ耐性	寸法安定性	
A-1	0	40	○	△	△	比較例
A-2	0	68	◎	◎	◎	本発明
A-3	0	75	◎	◎	◎	本発明
A-4	0	65	△	△	○	比較例
A-5	0	62	×	△	○	比較例
B-1	12	41	○	×	△	比較例
B-2	6	66	○	○	○	本発明
B-3	7	70	○	○	○	本発明
B-4	18	64	△	××	△	比較例
B-5	16	61	△	××	△	比較例
C-1	56	*	△	△	○	比較例
C-2	103	*	××	×	××	比較例
C-3	119	*	××	×	××	比較例
C-4	152	*	×	××	△	比較例
C-5	134	*	×	××	△	比較例

【0120】

表2より明らかなように、上部に位置する該多孔質層の無機微粒子の平均二次粒径が、それよりも下部に位置する該多孔質層の無機微粒子の平均二次粒径より

も小さい構成からなる本発明の記録用紙は、比較例に対し、ひび割れ耐性、60度光沢度、インク吸収性、折れ割れ耐性及び寸法安定性に優れていることが分かる。更に、上記本発明の効果は、重合度500以上、架橋基変性率4mol%以下の親水性バインダーを用いることにより、一層発揮されていることが分かる。

#### 【0121】

##### 【発明の効果】

本発明により、製造時に皮膜のひび割れが発生しにくく、インク吸収性、湿潤カール耐性、折れ割れ耐性に優れた多孔質層を有するインクジェット記録用紙とその製造方法を提供することにある。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の目的は、製造時に皮膜のひび割れが発生しにくく、インク吸収性、湿潤カール耐性、折れ割れ耐性に優れた多孔質層を有するインクジェット記録用紙とその製造方法を提供することにある。

【解決手段】 支持体上に、多孔質層を 2 層以上有するインクジェット記録用紙において、前記多孔質層は、無機微粒子と電離放射線により架橋された親水性バインダーとを含有し、上部に位置する前記多孔質層の無機微粒子の平均二次粒径が、それよりも下部に位置する前記多孔質層の無機微粒子の平均二次粒径よりも小さいことを特徴とするインクジェット記録用紙。

【選択図】 なし



認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 1 1 1 4 6 8
受付番号	5 0 3 0 0 6 2 9 3 4 1
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0 0 9 1
作成日	平成 1 5 年 4 月 1 7 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年 4月16日

次頁無

特願 2 0 0 3 - 1 1 1 4 6 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 1 2 7 0 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 4 日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号  
氏 名 コニカ株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 8 月 4 日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号  
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社
3. 変更年月日 2 0 0 3 年 8 月 2 1 日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 1 号  
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社